

DERWENT-ACC-NO: 1986-050939

DERWENT-WEEK: 198608

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Gas sensor - has pair of electrodes and  
sensitive film  
of polymer contg. oxygen or nitrogen five  
membered ring

PATENT-ASSIGNEE: NISSHIN ELECTRICAL KK [NDEN]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0123977 (June 16, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 61003040 A	January 9, 1986	N/A
004 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 61003040A	N/A	1984JP-0123977
June 16, 1984		

INT-CL (IPC): G01N027/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61003040A

BASIC-ABSTRACT:

Gas sensor comprises an organic polymer consisting of heterocyclic five-membered ring cpd. contg. oxygen or nitrogen, as gas-sensitive film between a pair of electrodes, and change in gas atmosphere is detected from the change in resistance value between the electrodes.

Sulphur hexafluoride gas is widely used as insulating gas for electric appts. such as gas-blast circuit breaker, gas-blast load-break switch, etc. Since SF<sub>6</sub> is partly decomposed by arc or partial electric discharge to form decomposition products such as SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SOF<sub>2</sub>, etc., the SF<sub>6</sub> gas atmosphere deteriorates to

lower the insulation characteristics. The deterioration of SF<sub>6</sub> gas atmosphere

can be simply detected as the change in resistance value by the sensor.

Organic polymer used as the gas-sensitive film provided between the two

electrodes, is e.g. polypyrrole, polythiophene, polyselenophene, polytellurophene or derivatives thereof (e.g. poly(N-methylpyrrole), etc.).

ADVANTAGE - The change in gas atmosphere (SF<sub>6</sub> gas atmosphere) by the formation of decomposition gas (e.g. sulfuryl fluoride (SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), thionyl fluoride (SOF<sub>2</sub>), etc. can be very simply detected with high sensitivity.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.2/2

TITLE-TERMS: GAS SENSE PAIR ELECTRODE SENSITIVE FILM POLYMER CONTAIN OXYGEN

NITROGEN FIVE MEMBER RING

DERWENT-CLASS: A85 E36 J04 L03 S03 X13

CPI-CODES: A05-J; A12-E13; A12-L04; E11-Q03J; E31-F05; J04-C04; L03-B01A4;

EPI-CODES: S03-E02; S03-E03C; X13-B09;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

C009 C316 C730 C800 C801 C803 C804 C805 C806 M411  
M750 M903 N102 P832 Q454 R013

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0016 0018 0167 0170 0231 1311 1934 1955 1962 2513 2706  
2743

Multipunch Codes: 014 04- 08& 151 153 175 19- 20& 225 230 435 546 623  
627 643  
683 720 722 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-021384

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1986-037249

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-3040

⑬ Int.Cl.  
G 01 N 27/12識別記号  
厅内整理番号

6928-2G

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ガスセンサ

⑯ 特願 昭59-123977

⑰ 出願 昭59(1984)6月16日

⑱ 発明者 喜多英敏 京都市右京区梅津高畠町47番地 日新電機株式会社内

⑲ 発明者 加藤由尚 京都市右京区梅津高畠町47番地 日新電機株式会社内

⑳ 出願人 日新電機株式会社 京都市右京区梅津高畠町47番地

㉑ 代理人 弁理士 中沢謹之助

## 明細書

## 1. 発明の名称

ガスセンサ

## 2. 特許請求の範囲

酸素族元素もしくは窒素族元素を一つ含む複素五員環化合物よりなる有機重合体を、一对の電極間に介在するように配置してなり、前記電極間の抵抗値の変化からガス雰囲気の変動を検出するようしたガスセンサ。

## 2. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

この発明はガスセンサ、特に分解ガス等によりガス雰囲気が変動したような場合の、その新たなガス雰囲気を検知するためのガスセンサに関する。

## (従来の技術)

近時絶縁性のガスを封入した電気機器たとえばガスしゃ断器、ガス入開閉器、ガス流量器、ガス変圧器等が広く使用されている。使用されるガスとしては六フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)ガスが一般に用いられている。これは熱的、化学的に極めて安定

であり、又耐熱性、不燃性、非腐食性などのいくたの特長を有していることに基く。しかしながら、このような優れた特性を有するガスであっても、電気機器内のたとえば接点の開閉の際に発生するアーキや部分放電などにより、分解してその結果フッ化チオニル等の分解ガスが発生し、いわゆるガスの劣化がおこるといった欠点がある。このようなガス劣化がおきれば、絶縁性能が低下するので、分解ガスが発生した状態のまま使用を継続するのは極めて危険である。

このためこの種電気機器の絶縁低下の予防保全に、機器内の六フッ化硫黄ガスの分析が要求される。この分析方法は、機器内からガスをサンプリング採取し、これを別の分析機器に付してガス劣化を調べるのであるが、このような方法では極めて手数のかかる作業であるし、又結果がでるまでに長い時間を必要とするなどの不便がある。

一方種々のガス検知用のセンサとして高分子化合物を用いる試みがなされている。たとえばNASAのリポート(NASA CR 134885)

によれば、 $SO_2$ 、 $NO_x$ 、 $HCN$ 及び $NH_3$ の各ガスに対して感応する高分子化合物として、ポリイミダゾール、ポリシッフ塩基、ポリフタロシアニン、ポリ(2-ジメチルアミノエニルアセチレン)、ポリエステルーフタロシアニン共重合系が検討されているが、いずれも感度、安定性などの面で不充分な結果となっている。

さらにEPRリポート(EPRI EL-2 249 Research Project 1360-2)によれば、六フッ化硫黄ガス绝缘機器の予防保全のため、六フッ化硫黄分解ガス検知用ガスセンサとして、ポリエニレンオキサイド、ポリエロセンイミダゾール、ポリビニカルバゾール、ポリアミノエニルアセチレン、ポリニトロフェニルアセチレン、ポリスチレン誘導体、ポリジメチルビニルビリジニウムクロライド等が検討されているが、いずれにおいても感度が低く、不充分なために实用化にはいたっていない。

#### (発明が解決しようとする問題点)

この発明はガスの分解等によるガス雰囲気の変

動を高感度で安定よく検出可能とすることを目的とする。

#### (問題点を解決するための手段)

この発明は、陰素族元素もしくは窒素族元素を一つ含む複素五員環化合物からなる有機重合体を一对の電極間に形成し、前記電極間の抵抗値の変化からガス雰囲気の変動を検知することを特徴とする。

前記有機重合体としては、たとえばポリビロール、ポリオフエン、ポリセレノフエン、ポリテルロフエンおよびこれらの誘導体たとえば、ポリ(2-メチルビロール)、ポリ(2-(α-チエニル)オフエン)、ポリ(2-(α-チエニル)フラン)、ポリ(2-(2-ビロリル)セレノフエン)、ポリ(2-(2-セレニエニル)テルロフエン)、ポリ(3-メチル-2,5-チエニレン)、ポリ(2,5-チエニレンスルフイド)、ポリ(2,5-チエニレンセレニド)等がある。

上記有機重合体の形状及び形成方法は特に制限がないが、形状としてはたとえばフィルム、粉末

圧縮等で使用できるし、又形成方法も化学重合法又は電解重合法により合成できる。

#### (作用)

上記有機重合体からなるガス感応膜に分解ガスたとえば六フッ化がアーク放電によって分解されてフッ化スルフリル、フッ化チオニル等の分解ガスが発生すると、その分解ガスがガス感応膜中に拡散し、その結果ガス感応膜が分解ガスでドープされた形となり、導電性等のいわゆる電気的変化が生じる。ガス感応膜が形成されてある電極間の抵抗値を抵抗計等により測定して、抵抗値の変動を検出するようすれば、分解ガスの発生、したがって六フッ化硫黄ガスの劣化、ガス雰囲気の変動を検出することができるようになる。

#### (実施例)

第1図はこの発明の実施例を示し、1はガラス、セラミック、エポキシ樹脂、テフロン等からなる絶縁性の支持板、2A、2Bは支持板に形成された一对の電極で、図の例は互にかみ合うようなくし状に形成されてある。電極はたとえばAu

蒸着により、或いはAuペイントを塗布するなどして形成される。3は前記有機重合体からなるガス感応膜で、電極2A、2B間に介在するように形成する。この場合電極2A、2B間に、予め形成したガス感応膜を接合するか、或いはその場ガス感応膜を電極2A、2B上に成長するようにしてもよい。

なお支持体1は必ずしも必要ではなく、ガス感応膜自体に直接一对の電極を構成してもよい。要は少なくとも一对の電極間にガス感応膜が介在する構成となっていればよい。

第2図はこの発明によるセンサをガス遮断器に使用した場合を示すもので、11は遮断器本体、12は可動コンタクト、13はガスが噴射するノズル、14は固定コンタクト、15はスペーサーコーン、16は母線、17はハンドホールの蓋である。遮断器本体11内に絕縁ガスとして六フッ化硫黄ガスが封入されている。18はこの発明によるセンサで、図の例では蓋17に設置されている。19はセンサ18の各電極2A、2Bに連なるリ

ードで、遮断器本体11の外側に引き出され、抵抗計等に接続されており、これによって電極2A、2B間の抵抗値を計測する。

この例ではセンサ18として、既知の方法により合成し、脱ドープしたポリビロールにAuを蒸着して電極を形成して構成した。このセンサ18を第2図のように遮断器本体11内に2気圧で封入した。そして遮断器をアーク電圧400V、アーク電流1KAの遮断条件でアークを発生させ、このときの電極2A、2B間の抵抗値を測定した。その結果によればアーク発生前の抵抗値は、 $10^{10}\Omega$ であったのに対し、前記の条件でのアーク発生後の抵抗値は、 $10^7\Omega$ となった。前記アークを更に連続的に発生させてところ、抵抗値は、 $5 \times 10^3\Omega$ まで減少した。

他の実施例として、同じく既知の方法で合成し、脱ドープしたポリチオフェンにAuを蒸着してセンサ18を構成した。これを前記と同じ条件でアークを発生させた状態で電極間の抵抗値を測定した。その結果によれば、アーク発生前の抵抗値は

$2 \times 10^9\Omega$ であったのに対し、前記の条件でのアーク発生後の抵抗値は、 $10^6\Omega$ となった。前記アークを更に連続的に発生させたところ、抵抗値は $5 \times 10^3\Omega$ まで低下した。

なおアークの連続放電状態における六フッ化硫酸の分解ガス成分を調べるために、封入ガスをサンプリングしてガスクロマトグラフにより調べたところ、上記両実施例の場合とも分解ガスの成分は、フッ化スルフリル(SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)が1.2%、フッ化チオニル(SOF<sub>2</sub>)が0.2%であった。

上記の結果から明らかなように、このガスセンサによれば、分解ガスが微量でも生成すれば、ガスセンサの抵抗値が、數桁にわたって変化する程高感度である。又抵抗値の計測から分解ガスの生成が検出可能であるから、その検出のためにサンプリングして分析装置まで運ぶ必要はなく、現場で即座に検出することができるようになる。

以上の実施例は、ガス感応膜としてポリビロール、ポリチオフェンで形成したが、前記有機重合体として他のものでもほぼ同等の効果が確認され

ている。又ガス绝缘電気機器に限らず、ガス雰囲気の変動が起こり得るもの、場所に使用して好適である。

#### (発明の効果)

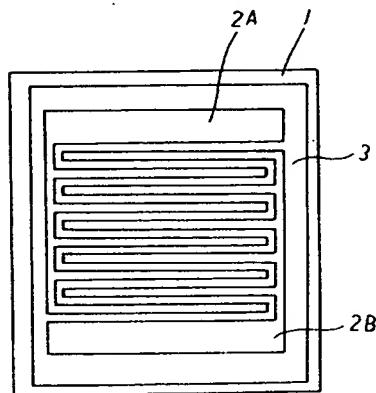
以上詳述したようにこの発明によれば、分解ガス等の生成によるガス雰囲気の変化を抵抗値として検出するので、その検出は極めて簡単であるとともに、抵抗値変化は數桁にも及ぶほど、高感度の検出が可能となるといった効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例を示す平面図、第2図は同じく使用例を示す断面図である。

1…支持体、2A、2B…電極、3…ガス感応膜  
(有機重合体)

第1図



特許出願人 日新電機株式会社  
代理人 中澤謹之助

第2図

